

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑨ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
 昭58-73857

⑨ Int. Cl.³
 G 01 N 27/58

識別記号

庁内整理番号
 7363-2G

⑨ 公開 昭和58年(1983)5月4日
 発明の数 1
 審査請求 有

(全 7 頁)

④ 主として内燃機関の廃ガス中の酸素濃度を測定する測定機の製造法

① 特 願 昭57-174070

② 出 願 昭48(1973)2月10日
 (前実用新案出願日援用)

優先権主張 ② 1972年2月10日 ③ 西ドイツ (DE) ④ P2206216.4

⑦ 発 明 者 ベルンハルト・トツプ
 ドイツ連邦共和国ゲルリッゲン
 ・ブルーメンシュトラッセ65

⑦ 発 明 者 ホルスト・ナイトハルト
 ドイツ連邦共和国コルンタール

⑦ 発 明 者 ・ウーラントシュトラッセ4/3
 ルードルフ・ボルネル
 ドイツ連邦共和国コルンヴェス
 トハイム・ホルンベルクシュ
 トラッセ26

⑦ 出 願 人 ローベルト・ボツシュ・ゲゼル
 シヤフト・ミット・ベシユレン
 クテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国シュツットガ
 ルト・ヴェスト・ブライトシャ
 イトストラッセ4

⑦ 復代理人 弁理士 矢野敏雄

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

主として内燃機関の廃ガス中の酸素濃度を測定する測定機の製造法

2 特許請求の範囲

酸素濃度電池でありかつ少くとも1部分内部電極で被覆された内面及び廃ガスの酸素に接触する外面を有する酸素イオン伝導固体電解質本体を有する、内燃機関の廃ガス中の酸素濃度を電気化学的に測定する測定機を製造する方法において、酸素イオン伝導固体電解質本体を作製し、被覆状セラミック物質及びガス平衡を被覆する被覆状触媒物質と希釈油とのペーストを固体電解質本体の外面の少くとも1部分に塗布し、ペーストを有するこの本体を焼結して固体電解質上に微孔を有する触媒層の電極を形成し、触媒層の全面と、触媒層が被覆されかつ触媒層で被覆されていない固体電解質本体の表面全部とを被覆する外部保護層を設け、触媒層を被覆するこの外部保護層の少くとも1部分は多孔性

であることからなる測定機の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、酸素濃度電池でありかつ少くとも1部分内部電極で被覆された内面及び廃ガスの酸素に接触する外面を有する酸素イオン伝導固体電解質本体を有する、内燃機関の廃ガス中の酸素濃度を電気化学的に測定する測定機の製造法に関する。

自動車の内燃機関はその廃ガス中でなかんずく一酸化炭素、窒素酸化物並びに未燃炭化水素又は1部分燃焼した炭化水素を生ぜしめ、これらは空気の不純化を促進する。これらの物質によつて生じる空気の不純化を最低値に下げるためには、自動車の内燃機関の廃ガスからこれらの物質をできるだけ十分に除去することが必要である。このことは一酸化炭素及び炭化水素をできるだけ完全にその酸化的酸化段階、二酸化炭素及び一酸化水素の場合には一水に酸化するか又は窒素酸化物を元素状窒素及び酸素に酸化しなければならないことを要する。

かかる燃ガスの有害成分を無害化合物の二酸化炭素、窒素及び水に変換することは、例えば約600℃以上の温度で触媒に通して燃ガスに後燃焼を施すことにより行なうことができる。しかしながら、効果の前提条件はその組成の燃ガスを調整して、一般に無害に無害化合物への完全な反応が可能なことである。即ち空気対燃料の割合はほとんど化学量論的であればならず、これは周知のように1値凡そ1を要す。燃ガスの酸素濃度に関して、これは1と1に対しては4の可能な反応の平衡量を使用する。過剰量の酸素は存在しないが、 $\lambda > 1$ の場合には、過剰量の酸素が混合物中に存在することを要す。つまり、 $\lambda = 1$ で燃ガスは還元状態から酸化状態に変わる。

λ 値の1を維持するためには燃ガス中に、例えば酸素濃度を測定しかつた測定装置によつて燃ガス組成の正確な調整を行なう測定値を配給するのが必要である。

かかる公知測定値は、イオン伝導固体電解質

を用いる酸素濃度測定器の原理に基づく。ドイツ公開特許第2010793号明細書にはかかる測定値が記載されており、これは燃ガス燃気管の壁中に固く取り付けられ、酸素濃度の標準系としての外気と接触し、その固体電解質には両側に白金が被覆されている。しかしながらこの測定値は $\lambda = 1$ で明らかな電位変化を生ぜず、電位は大きい λ 範囲にわたつて次第に変わる。しかしながら調整装置でかかる測定値を使用するためには、この電位変化が $\lambda = 1$ で十分に明らかな場合に特に利点を有する。

本発明の目的は、 $\lambda = 1$ で明らかな電位変化を生じかつまた短い反応時間で操作条件にかいて、できるだけ大きい有効寿命を有する燃ガス中の酸素濃度を測定する電気化学的測定値を得ることである。

かかる明らかな電位変化は、燃ガス成分が熱力学的に平衡で存在する場合に得ることができるとは通じない。

本発明によれば、前記目的は酸素イオン伝導

固体電解質本体を作製し、微粒状セラミックス物質及びガス平衡を接触する微粒状触媒物質と膏状物とのペーストを固体電解質本体の外周の少くとも1部分に塗布し、ペーストを有するこの本体を焼結して固体電解質上に微孔を有する触媒層の電極を形成し、触媒層の全面と、触媒層が被覆されかつ触媒層で被覆されていない固体電解質本体の表面全部とを被覆する外部保護層を設け、触媒層を被覆するこの外部保護層の少くとも1部分は多孔性であることによつて解決される。

原則としては、酸素濃度測定器によつて燃ガスの残留酸素濃度並びに熱力学的に平衡で存在する酸素濃度を測定することができる。

燃ガスの残留酸素、即ち不完全な酸化で燃ガス中に含まれる未反応の酸素は、固体電解質が触媒不活性金属か又は電子伝導性不活性酸化物と接触している場合酸素濃度測定器によつて示される。その場合電位は $\lambda > 1$ から $\lambda < 1$ に変わる場合には電位の急激な変化を示すが、これは十分

には明らかでない。それというのも燃ガスの残留酸素濃度は、温度及び空気/燃料比の明らかな函数ではないからである。酸素濃度測定器によつて測定される燃ガスの残留酸素濃度は、なにかんずく内燃機関の性質、制度、固体電解質表面のガスの速度及びその他の影響による。

λ に関する電位経過は、熱力学的に平衡で存在する燃ガスの酸素濃度を測定する場合再現することができる。この場合電位はネルンストの式に相応して単に燃ガスの温度及び平衡酸素濃度によるのに過ぎない。その特徴は $\lambda = 1$ で、即ち還元雰囲気から酸化雰囲気に変わる場合、生じる数100mVに達する電位変化である。

$\lambda = 1$ での電位変化の増加は温度にはよらないが、その大きさは湿度により、約300～400mVである。

熱力学的に平衡で存在する酸素濃度は、燃ガスに曝露される450℃以上の固体電解質表面にガス平衡の調整を接触する触媒層を全面に備えている場合に測定することができる。この

は大きい孔又は直接的にガスに曝露される他の面を有してはならない。それというのもさもないと、気密膜分子は固体電解質表面に直接的に通し得、これによつて混合電位が測定され、これによつて電位はもはや急激に変化せず、気密膜の測定で前述のように成程定常に変化することがもたらされる。

測定に必要なわずかな反応時間約1~100 msecは、固体電解質表面の温度の状態により、接触作用層は微孔又は微隙を有し、これによつてガス分子がフーゼン拡散に基づいて電解質について形成する三相境界に到達し得る場合に促進されている。この孔を通る行程で熱力学的ガス平衡を調節する。接触作用層の厚さが100~300Å以下である場合には、ガスの透過は微孔を用いなく、いわゆるバルブ拡散によつて行なうこともできる。

真ガス側で固体電解質を被覆している接触作用層は、白金又は合金成分としてのアルミニウム、コバルト、ニッケル、クロム又は他の白金

金属との白金合金又は化合物、例えば白金より酸化バリウム又は酸化ニッケルを配合した銅-クロム-化合物又は白金より酸化ストロンチウムを配合したランタン-コバルト-化合物からなる。層の平均の厚さは0.02~20μmである。孔の密度は、接触作用層の表面の少くとも0.01%が微孔又は微隙孔からなるように大きくなければならない。

接触物質を節約するためには、さかんずくこの物質が白金又は王として白金金属からなる場合、真ガスに曝露される固体電解質表面の一部分が接触作用層に被覆されているのに過ぎないのが好ましい。このようにして、現状前述の固体電解質の場合には、下部にだけ接触作用層が被覆されていると十分である。それというのもこれは、電位変化を得るためには測定ガスの量によるのではなく、単に固体電解質の内部での酸素分圧の差異によるのに過ぎないからである。しかしながらこの場合前述のように、真ガスと固体電解質との間の直接的接触を避けるために

、接触作用層が被覆されていない部分には、真ガスに対して耐性の気密層が被覆されているなければならない。この場合十分に密実なためには、接触作用層は好ましくは1部分気密層に重なっている。接触作用層を被覆させるためには、この層から測定される電位を受ける場所まで通じると十分である。この気密層は好ましくは気密層によつて被覆されている。この気密層は、固体電解質よりもわずかなイオン伝導性を有する物質か又は電子伝導性物質からなつていてもよい。さかんずくカリウム-アルミニウム-窒素酸塩又はバリウム-アルミニウム-窒素酸塩又はバリウム-カルシウム-アルミニウム-窒素酸塩又は窒素ガラス又は燐酸塩ガラスを基質としTiO₂、MnO、又はFe₂O₃の添加物を有する半導体材料がこれに該当する。

固体電解質は等方晶安定化二酸化ジルコニウム、二酸化トリウム又はムル石からなつていてもよく、これらの物質は窒素化合物を含有していてもよい。特に好ましいのは窒素化合物を

含有し等方晶相を安定にするのに必要な酸化カルシウムの外に、さかん二酸化窒素及び白金により酸化アルミニウムを1~5重量%、好ましくは1.5~3重量%の全量で含有する二酸化ジルコニウムの使用であり、その場合酸化アルミニウム成分は二酸化窒素成分よりも少ないか又は等しい。特に窒素化合物を含有する二酸化ジルコニウムの原料の組成は、原料品二酸化ジルコニウム8.5モル%及び酸化カルシウム1.5モル%並びに二酸化ジルコニウム及び酸化カルシウムの総和に対して二酸化窒素及び酸化アルミニウム1.5~3重量%を含有するのが有利である。

かかる固体電解質の組成は、通常使用される安定化二酸化ジルコニウムセラミックスに比して、これから製造した部品は1800℃での代りに約1600℃で真密に焼結することができ、これによつてかかる部品の製造コストが減少する利点を有する。更に、製造には比較的安価な原料(原料品二酸化ジルコニウム、白金、カオ

リン、タルク)を使用することができ、これは製造コストに対して有利な効果をもたらす。もう1つの利点により前記溶融合剤を使用する際、例えばカオリンの弾性によつて生じる原料の良好な加工性が得られる。最後に、通常使用される二酸化ジルコニウムセラミックスに比して、機械的強度の増大並びに温度衝撃に対する大きい耐性を立証することができる。

前記添加物は、焼結する酸化カルシウム及び二酸化ジルコニウムの1部分と一緒にガラス相を形成し、これは比較的低い温度で緊密な焼結を生ぜしめる。例えば二酸化珪素原料としてタルクを使用する場合溶融合剤の付加的酸化マグネシウム含量で、焼結は酸化マグネシウムを含まない溶融合剤に比して若干抑制されるが、それにも拘らずなみ堅固な部材を、溶融合剤を含まない二酸化ジルコニウムを用いるよりも著しく低い温度で焼結することができる。溶融合剤の原料としては、両種の酸化物又は焼結過程によつて酸化物に変わる物質と共に、低コストの

ために好ましくは珪酸塩、例えばカオリン、珪灰石タルク及び類似物質並びにこれらの混合物を使用する。しかしながら最も好ましい結果は、カオリンを使用する場合に得られる。二酸化ジルコニウムの原料としては、安定化二酸化ジルコニウムは不必要であり、好ましくは高純度の単結晶二酸化ジルコニウムを使用し、これに等価量の安定化並びにガラスの形成に必要なカルシウム原料、例えば白亜を混合する。

真ガスは少なくとも操作温度で腐蝕性であり、接触作用層はそのわずかな厚さに基づいて機械的影響に対して不安定であるので、これを機械的及び化学的に不利な影響の側に保護するのが必要であり、これによつて測定機の有効寿命は十分を値を得る。この保護はガス透過性でなければならず、これによつて真ガスは接触作用層に達し得るが、保護は測定機の反応時間が増大しないか又は著しく増大しないような状態でなければならない。

本発明のもう1つの側面によれば、これは真

気作用層が薄い多孔性保護層と焼結していることによつて得られ、その場合この保護層は好ましくは厚さ5~50.0 μm を有する。かかる保護層を形成するためには、測定機の操作温度で真ガスに対して耐性でかつ接触作用層に十分に付着することのできるすべての物質、例えば金属又は金属合金、例えば銅又はニッケル/クロム合金；更に酸化物、酸種の酸化物混合物、炭性物質、例えば遷移金属の炭化物、硼化物、窒化物、珪酸物質、例えば高融解性珪酸ガラス、カオリン又はタルクの場合により溶融合剤、例えば珪石、珪石閃長岩又は珪灰石を添加して使用することができる。

この保護層を設けるためには、種々の方法が存在する。このようにして、保護層を形成する物質の水分散液を刷毛塗布、浸漬又はスプレーするか又は粉末としての物質をふりかけることによつて接触作用層上に設け、続いて測定機の操作温度以上の温度で焼付けることができる。大きい多孔度を得るためには、焼結する前に腐

食するか又は昇華する物質を添加することができる。更に、保護層をプラズマ焼結によつて多孔形で設ける方法が存在する。最後に、酸化クロムからなる保護層は反応性層が又はクロム電鍍し、続いて酸化させることによつて設けることができる。

特に好ましいのは、保護層は既にガス平衡の調節を接触することができ、これによつて場合により固体電解質に設けた接触作用層の情報の顕明らかな電位変化が得られる場合である。これは、保護層自体がガス平衡の調節を接触するセラミックス物質からなることによつて達成される。この場合特に酸化ベリウム又は酸化ニッケルを配合した銅-クロム-酸化物が好ましい。更に、既に設けた接触上非活性の多孔性保護層を、1種以上の貴金属薄膜に塗布し、続いて貴金属化合物を熱分解により貴金属にすることによつて活性化することができる。

固体電解質に接触作用層を設けるためには、種々の方法がこれに該当する。このようにして、

、この層を薄層技術を用いて設けることができる。かかる技術としては、主として次のものが挙げられる：熱蒸着、カソードスパッタリング、ガス相沈着、化学的還元及び電着沈着。これらは単独に又は組合せて使用してもよい。できるだけ明らかな電位変化に必要な微孔度を得るためには、固体電解質上に設けた後の接触作用層に熱処理を、特に温度200℃と接触作用物質の融解温度 T (°K)の $\frac{2}{3}$ との間で施すのが好ましい。

固体電解質上に接触作用層を設けるもう1つの方法は、固体電解質上に接触前に微細なセラミックス物質及び微細な酸化物からなり希求物を配合したペーストを塗布し、焼いて塗布層を有する固体電解質管を調製することである。この方法で接触作用層を固体電解質表面と組合せ、これによつて層の大きい付着強度が得られることが達成される。セラミックス物質としては、少なくとも固体電解質物質の場合とは異なる熱膨張係数を有する物質、例えば場合により酸

化物、例えば長石、霞石、珪石又は霞石を添加した等方晶安定化二酸化ジルコニウム、マグネシウム-尖晶石又は若土かんらん石がこれに該当する。ペースト中の酸化物物質とセラミックス物質の重量比は約1:5以上でなければならず、これによつて接触作用物質は酸化物を形成することが保証されている。この場合結合組織は固体電解質晶子の晶粒の境界に於いて生じる。次に添付図面につき本発明を説明する。

第1図には、外面に白金層が全面に被覆されている測定管が示されている。この測定管は片側が閉塞した管10の形の固体電解質からなり、この管はその開口端にフランジ11を備えている。管内部には内部電極12が存在し、これは糸導体の形を有しかつまた貴金属か又は動作温度で電子を伝導する物質、例えば単一又は混合の酸化物からなる。固体電解質管10の外周には白金層13が全面に被覆されており、この層はフランジ11にまで通ずる。白金層自体には多孔性保護層14が全面に被覆されており、

単にフランジ11に於いて白金層の1部分が電位を取り出すのに任意に存在するのに適さない。

第2図には、白金層13及び多孔性保護層14が終る箇所におけるフランジ11の拡大断面図が示されている。この場合白金層13の1部分には、白金層13の電気的接触を設けるために多孔性保護層14が被覆されていない。

第3図には、固体電解質管の下部に白金層13が被覆されているのに適さない実施形式が示されている。外面の他の部分には気密層15が全面に被覆されているので、真ガスは直接的に固体電解質10には通し得ない。更に白金層には多孔性保護層14が被覆されている。白金層を接触させるためには、(第4図)細長い糸導体16を白金層13からフランジ11に通す。第3図の内部電極12は、第1図のように密着して設けられている。第5図では、白金層13と気密層15とが固体電解質管上で重なり、白金層13の十分な保護を確保するため、多孔性保護層14が気密層15上に若干引伸ばされて

いる。

本発明による測定管を製造するためには、当動員中で単斜晶二酸化ジルコニウム84.8重量%、白亜12.1重量%及び焼結助剤としてのカオリン3.1重量%を4時間乾燥粉砕し、混合する。焼いてこの物質の成形を、点火性酸化物の製造で常用の圧縮-研削-圧によつて行なう：この物質を圧力的500 kg/cm²で放射状(似非均質に)に圧縮し、細小体の円形研削によつて相応する形にする。焼いて部品を電熱炉中で二酸化ジルコニウム下で焼結する。焼結温度は加熱時間約10時間で1600℃であり、この焼結温度での停留時間は1時間である。このようにして二酸化ジルコニウムセラミックスが得られ、これは曲げ強度2800 kg/cm²を有するが、市場で得られる安定化二酸化ジルコニウムセラミックスに対しては曲げ強度約1900 kg/cm²が挙げられる。多数の製作物の調査には均一な配量を確保するために、物質を、圧縮前に公知結合剤又は圧縮助剤を使用して高圧で設

化するのが好ましい。

この管の内部には、白金融液を刷毛で塗布することによつて電極を乗導体の形で設ける。

続いて同じ方法で乗導体16(第4図)を固体電解質管10の外側に設け、その場合乗導体16は後に設けられる白金層13から出発してフランジ11まで通す。次いで両乗導体を一端に温度1000~1300℃で焼付ける。

次の工程としては、測ガスが固体電解質と直接的に接触するのを避けるために、白金に被覆されていない管の表面部に気密層を設ける。この気密層を作るためには粉末状成分の石英、カオリン、長石及び白金を、混合物がSiO₂ 72重量%、Al₂O₃ 16重量%、K₂O 8.5重量%及びCaO 1.5重量%からなる割合で混合する。この混合物を水と攪拌して糊状懸濁液にし、これを刷毛で白金に被覆されていない固体電解質管の表面に塗布し、その場合第5図によれば、均一に塗布したこの層15は白金層13にわずかに重なるように配層する。塗布懸濁液を有する

図58-73857(G)

固体電解質管を温度1350℃で8時間焼成し、保持時間は前記温度で1時間である。

最後の工程としては、白金層になお酸化アルミニウムからなる多孔性保護層を、プラズマ照射の技術を用いて厚さ約100Åで設ける。

1=1で明らかな電位変化を示す測定機が存在するので、この測定機を設けた方法で最適な測ガス組成を調節する調節装置に使用することができ、その場合保護白金層によつてこの測定機の有効寿命は従来公知のこの種の測定機の有効寿命以上で存在し、感応時間は非保護白金層を有する測定機に比べると大きくはない。

なお、本発明による測定機では物質並びに測定の工程を前述の方法で変えることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による測定機の1実施形式による断面図であり、第2図は第1図の測定機の壁の拡大断面図であり、第3図は測定機の他の実施形式による断面図であり、第4図は第3図の測定機の着取図であり、第5図は第3図及び

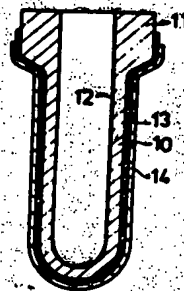
第4図の測定機の壁の拡大断面図である。

10—固体電解質管、11—フランジ、12—電極、13—白金層、14—多孔性保護層、15—気密層、16—乗導体

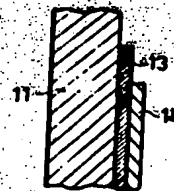
特許代理人 弁護士 矢野 敏 雄



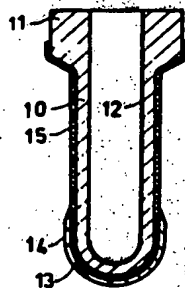
第1図



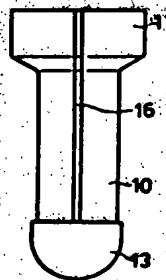
第2図



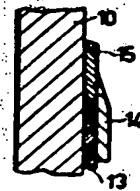
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

特開58-73857(7)

⑥発明者 カール・ヘルマン・フリーゼ
ドイツ連邦共和国レオンベルク
・ヘーフィングルシュトラッセ
13